

Der Mechanismus der Ionisierung schwacher Säuren und seine Beziehung zum Mechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Glucose-Mutarotation

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 6. Oktober 1967)

Es wird der Mechanismus der Ionisierung schwacher Säuren durch den Mechanismus der allgemeinen Säure—Basenkatalyse der Mutarotation der α -Glucose erschlossen. Der Primärvorgang der Ionisierung schwacher Säuren ist die richtende Wirkung der schwachen Säure auf das Lösungsmittel unter Wasserstoffbrückenbildung. Der sekundäre Vorgang ist der totale Übergang des Protons an das Lösungsmittelmolekül. Es werden die einzelnen thermodynamischen Größen und die Aktivierungsgrößen für die Ionisierung der Essigsäure und der Ameisensäure in wäßriger Lösung berechnet.

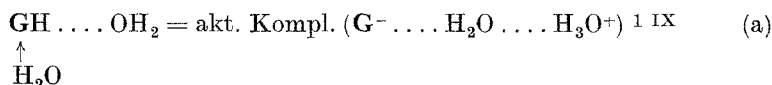
The mechanism of the ionisation of weak acids is elucidated by the mechanism of the acid-base-catalysis of the mutarotation of α -glucose. The primary reaction of the ionisation of weak acids is the directing effect of the weak acid on the solvent by a hydrogen bridge. The secondary reaction is the total transfer of the proton to the molecule of the solvent. The thermodynamic values and the values of activation of the ionisation of acetic acid and formic acid in aqueous solution are determined.

Unsere kinetischen Untersuchungen der Säure—Basen-Katalyse der Glucose-Mutarotation¹ führten den einen von uns (*Hermann Schmid*) zu

¹ *Hermann Schmid*, I.: Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); II. und III.: Mh. Chem. **95**, 454, 1009 (1964); *Hermann Schmid* und *Günther Bauer*, IV.: Mh. Chem. **95**, 1781 (1964); V. bis IX.: Mh. Chem. **96**, 583, 1503, 1508, 1510, 2010 (1965); X. und XI.: Mh. Chem. **97**, 168, 866 (1966); Z. Naturforsch. **21 b**, 1009 (1966); *Hermann Schmid*, Chemiker-Ztg. **90**, 351 (1966); *Hermann Schmid*, *G. Bauer* und *G. Prähauser*, XII.: Mh. Chem. **98**, 165 (1967).

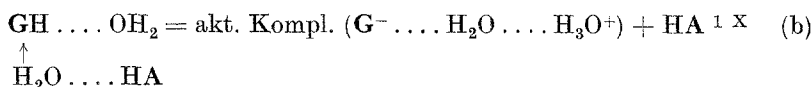
der Erkenntnis², daß die Säurekatalysen der Glucose-Mutarotation nichts anderes als Wasserkatalysen sind, bei denen die an den aktivierten Komplexen beteiligten Wassermoleküle durch die als Katalysatoren zugesetzten Säuren vorgerichtet sind.

Der Aktivierungsvorgang der reinen Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose wird durch die Gleichung



dargestellt, wobei GH die α -Glucose, H von GH das Wasserstoffatom der dem Brückensauerstoff nächsten Hydroxylgruppe und G⁻ das Glucosation bedeuten.

Der Aktivierungsvorgang der Katalyse durch Säuren HA wird durch die Gleichung



wiedergegeben. Da die Konzentration der durch die Säuren HA gerichteten Wassermoleküle proportional der Konzentration der Säure HA ist, ist aus der Reaktionsgleichung (b) unmittelbar ersichtlich, daß der Term der allgemeinen Säurekatalyse durch den Ausdruck $k_{\text{HA}}[\text{GH}][\text{HA}]$ gegeben ist.

Die Aktivierungsenthalpie ist für die Wasserkatalyse und für die allgemeinen Säurekatalysen der Glucosemutarotation die gleiche, nämlich 17 kcal^{1 X, IV}, die Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^*$ ^{1 IV} ist hingegen negativer als die der allgemeinen Säurekatalysen ΔS_{HA}^* ^{1 X, IV}. Der negative Wert der Aktivierungsentropie ist darauf zurückzuführen, daß der am aktivierten Komplex beteiligte Wasserdipol durch die Ionen des aktivierten Komplexes gerichtet wird. Sind Wassermoleküle durch die als Katalysator zugefügten Säuremoleküle bereits vorgerichtet, so sind weniger Wassermoleküle durch die Ionen des aktivierten Komplexes

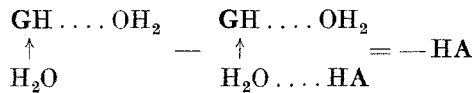
Tabelle 1

Katalysator	ΔS^* Cl	Temperaturintervall °C
H ₂ O	-24,9 ± 0,4 ^{1 IV, V}	15 —25,5
CH ₃ COOH	-18,9 ± 1,1 ^{1 X}	4,9—23,3
HCOOH	-16,2 ± 2,6 ^{1 X}	15 —25
H ₃ O ⁺	-10,7 ± 1,7 ^{1 IV, V}	15 —25,5

² Siehe Anm. 1 III, IX, X.

auszurichten, daher ist — wie Tab. 1 zeigt — die Aktivierungsentropie der allgemeinen Säurekatalyse weniger negativ als die der Wasserkatalyse.

Die Differenz der Gleichungen (a) und (b) ergibt



also



Während sich die Entropie des Richtungseffektes der stärksten Säure H_3O^+ zu

$$S_{\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_3\text{O}^+} = -24,9 + 10,7 = -14,2 \text{ Cl}^1 \text{ V}$$

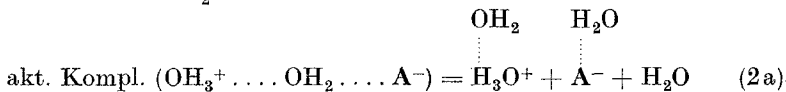
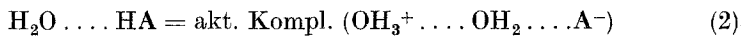
errechnet, ist die Entropie des Richtungseffektes der Ameisensäure

$$S_{\text{HCOOH} \dots \text{OH}_2} = -24,9 + 16,2 = -8,7 \text{ Cl}^1 \text{ X}$$

und die der Essigsäure

$$S_{\text{CH}_3\text{COOH} \dots \text{OH}_2} = -24,9 + 18,9 = -6,0 \text{ Cl}^1 \text{ X}^3$$

Diese richtende Wirkung der schwachen Säure auf das Lösungsmittel ist der Primärvorgang ihrer Ionisierung. Der Mechanismus verläuft daher in folgenden Teilreaktionen:



Der Reaktion (1) entspricht die Änderung der freien Enthalpie ΔG_1

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \Delta S_1.$$

Reaktion (2) ist der Aktivierungsvorgang mit der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* , der Aktivierungsenthalpie ΔH^* und der Aktivierungsentropie ΔS^* . Der Reaktion (2) + (2a) sei die Änderung der freien Enthalpie ΔG_2

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T \Delta S_2$$

zugeordnet.

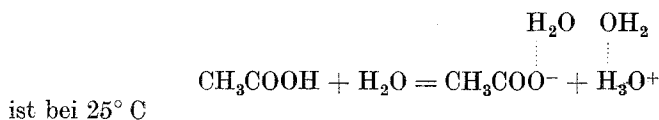
³ Da die Aktivierungsentropien in dem untersuchten Temperaturbereiche wenig temperaturabhängig sind, können sie miteinander verglichen werden. Sie werden bei den nachfolgenden Berechnungen der Temp. von 25° C zugeordnet.

Die gesamte Änderung der freien Enthalpie ΔG ist

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H_1 - T \Delta S_1 + \Delta H_2 - T \Delta S_2.$$

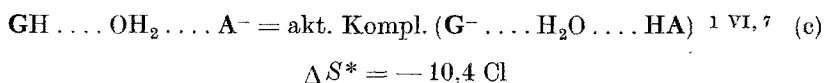
Die Berechnung der thermodynamischen Größen und der Aktivierungsgrößen wird im nachfolgenden für die Ionisierung der Essigsäure und der Ameisensäure in wäßriger Lösung durchgeführt.

Die Entropieänderung der Essigsäureionisation in wäßriger Lösung

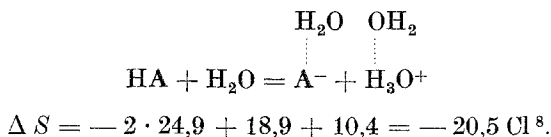


$$\Delta S = -22,1 \text{ Cl}^4, 5.$$

Wie der Verfasser in seiner Abhandlung über den Mechanismus der Ionisation des Wassers⁶ zeigte, sind die Richtungsentropien im aktivierten und nicht aktivierten Zustand die gleichen. Durch Subtraktion der Entropieänderungen der Aktivierungsreaktionen (b) und (c)



von der zweifachen Entropieänderung der Aktivierungsreaktion (a) erhalten wir daher die Entropieänderung der Reaktion



Diese Entropieänderung setzt sich aus Entropieänderungen zusammen, die sich auf die in der Tab. 1 angeführten Temperaturintervalle beziehen. Da diese Entropieänderungen nur wenig temperaturabhängig sind, ist

⁴ H. S. Harned und B. B. Owen, Physic. Chem. of electrol. sol. S. 514, Reinhold, New York 1950.

⁵ Das Fehlerintervall für $\Delta S = -22,1 \text{ Cl}$ ist in der Tabelle⁴ nicht angegeben, daher entfällt die Fehlerrechnung.

⁶ Hermann Schmid, Mh. Chem. **98**, 2097 (1967).

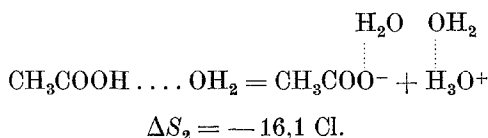
⁷ Wie die Gl. (b) und (c) zum Ausdruck bringen, katalysieren die Säuren und die Anionen schwacher Säuren die Glucose-Mutarotation durch ihre richtende Wirkung auf die Wassermoleküle infolge Wasserstoffbrückenbildung.

⁸ Aus $\Delta S = -20,5 \text{ Cl}$ errechnet sich mit Hilfe der Beziehung

$$S_{\text{H}_2\text{O}} \dots \text{H}_3\text{O}^+ = -14,2 \text{ Cl}$$

$$S_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \dots \text{H}_2\text{O} = -6,3 \text{ Cl}.$$

dieses aus der Kinetik der Glucosemutarotation berechnete ΔS ($-20,5$ Cl) in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus dem Ionisationsgleichgewicht bei 25°C berechneten ΔS ($-22,1$ Cl). Im Hinblick auf die größere Genauigkeit der letzteren Bestimmung wird in den weiteren Berechnungen der Wert $\Delta S = -22,1$ Cl benützt. Die Richtungsentropien der Säuren basieren hingegen nur auf den kinetischen Messungen der Glucosemutarotation. Für die Richtungsentropie der Essigsäure ergab sich $\Delta S_1 = -6,0$ Cl, daher ist die Entropieänderung der Reaktion



Die richtende Wirkung der Essigsäure auf die Wassermoleküle ist als reversibler Prozeß⁹ mit

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \Delta S_1 = 0$$

verknüpft. Die dabei auftretende Entropieabnahme ist sonach gleich der Enthalpieabnahme dividiert durch die absolute Temperatur.

$$\Delta H_1 = T \Delta S_1 = 298,15 \cdot (-6,0) = -1789 \text{ cal.}$$

Die Gleichgewichtskonstante der Ionisation der Essigsäure

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = 1,76 \cdot 10^{-5} \quad (25^\circ\text{C})$$

wurde so gewählt, daß sie der in der Tab. 4 angeführten Änderung der freien Enthalpie bei 25°C

$$\Delta G = 6486 \text{ cal}$$

entspricht.

$$\text{Da } \Delta G_1 = 0, \text{ ist } \Delta G = \Delta G_2.$$

Die Gleichgewichtskonstante

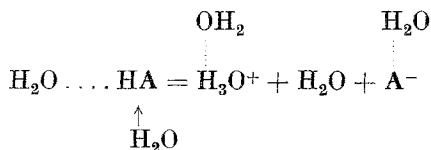
$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

ist daher identisch mit

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O} \dots \text{HA}]}.$$

⁹ Dieser isotherme Vorgang ist ebenso als reversibel anzusehen, wie der adiabatische Prozeß der magnetischen Kühlung nach *P. Debye*, Ann. Physik **81**, 1154 (1926).

Für die Reaktion



ist im Gleichgewichte

$$\begin{aligned} \kappa [\text{H}_2\text{O} \dots \text{HA}] &= \kappa' [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] \\ \kappa &= \kappa' K. \end{aligned}$$

Nach *Eigen* und *Schoen*¹⁰ ist

$$\kappa' = 4,5 \cdot 10^{10} \text{ je Sekunde} \dots 25^\circ \text{C}$$

Es errechnet sich daher für 25° C

$$\kappa = 7,92 \cdot 10^5 \text{ je Sekunde.}$$

Nach der *Eyringschen* Gleichung ist die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* für die „ κ' -Reaktion“

$$\Delta G'^* = 2,3026 RT \left[\log \frac{kT}{h} - \log \kappa' \right]^{11}$$

Da der aktivierte Zustand in dem engen Reaktionsknäuel aus Acetat-ion, Hydroniumion und Wasser besteht und die richtende Wirkung der Ionen im aktivierten und nicht aktivierten Zustand gleich ist, ist

$$\Delta S'^* = 0 \text{ Cl,}$$

daher ist

$$\Delta H'^* = \Delta G'^* = 2920 \text{ cal.}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta G_2 + T \Delta S_2 = \Delta G + T \Delta S_2 = 6486 + 298,15 \cdot (-16,1) = \\ &= 1685 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie der „ κ -Reaktion“ ΔG^* ist nach der *Eyringschen* Gleichung

$$\Delta G^* = 9406 \text{ cal.}$$

ΔH^* muß um ΔH_2 größer sein als $\Delta H'^*$, daher

$$\Delta H^* = \Delta H'^* + \Delta H_2 = 4605 \text{ cal.}$$

¹⁰ $\kappa' = (4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$ nach *M. Eigen* und *J. Schoen*, Z. Elektrochem. **59**, 483 (1955); *M. Eigen*, Z. Elektrochem. **64**, 122 (1960).

¹¹ k = Boltzmannsche Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum, R = Gaskonstante, T = absol. Temp.

Die zur Bildung des aktivierten Komplexes erforderliche freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* ist gleich der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^* = 4605$ cal, vermehrt um die an die Umgebung abzugebende Wärmemenge $-T \Delta S^* = 4801$ cal. Für den positiven Betrag von $-T \Delta S^*$ ist ΔS^* negativ ($-16,1$ Cl).

Die Enthalpieänderung ΔH setzt sich aus zwei Enthalpieänderungen zusammen

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -1789 + 1685 = -104 \text{ cal,}$$

wobei die Enthalpieabnahme durch die richtende Wirkung der Essigsäuremolekel auf die Wassermoleküle ΔH_1 der Größe nach nahezu gleich ist der Enthalpiezunahme bei der Ionisation der durch eine Wasserstoff-

Tabelle 2
25° C

		CH ₃ COOH	HCOOH
ΔS Gleichgewichtsbest.		- 22,1 ⁴	- 17,6 ⁴
kinetische Bestimmung		- 20,5	- 18,4 ¹³
ΔS_1	Cl	- 6,0	- 8,7
ΔS_2		- 16,1	- 8,9
ΔH_1		- 1789	- 2594
ΔG	cal	6486 ⁴	5117 ⁴
K		$1,76 \cdot 10^{-5}$	$1,776 \cdot 10^{-4}$
κ'	je Sek.	$4,5 \cdot 10^{10} 10$	$5 \cdot 10^{10} 13$
α		$7,92 \cdot 10^5$	$8,88 \cdot 10^6$
$\Delta H_2 = \Delta G + T \Delta S_2$		1685	2464
$\Delta G'^* = \Delta H'^*$		2920	2857
ΔG^*	cal	9406	7974
$\Delta H^* = \Delta H'^* + \Delta H_2$		4605	5321
$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$		- 104	- 130

¹³ Berechnet wie bei Essigsäure aus der Aktivierungsentropie der Wasserkatalyse $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^* = -24,9$ Cl, der Ameisensäurekatalyse $\Delta S_{\text{HCOOH}}^* = -16,2$ Cl und der Formionkatalyse der Glucosemutarotation $\Delta S_{\text{HCOO}^-}^* = -15,2$ Cl. Siehe 1 VI und 1 X. Aus $\Delta S = -18,4$ errechnet sich mit Hilfe der Beziehung

$$S_{\text{H}_2\text{O}} \dots \text{H}_3\text{O}^+ = -14,2 \text{ Cl}$$

$$S_{\text{HCOO}^-} \dots \text{H}_2\text{O} = -4,2 \text{ Cl.}$$

¹³ M. Eigen, J. Johnson und A. Wittig. Siehe M. Eigen, Z. Elektrochem. 64, 122 (1960). Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion des Formions mit dem Hydroniumion gibt Eigen eine Fehlergrenze von $\pm 50\%$ an, daher sind die mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten errechneten Werte für Ameisensäure nur Näherungswerte.

brücke mit Wasser verbundenen Essigsäure, ΔH_2 . Der negative Wert von $\Delta H = -104$ cal zeigt, daß der erste Teilvorgang, also die Wasserstoffbrückenbildung, sogar etwas mehr ins Gewicht fällt als die darauf folgende Ionisation.

Die analoge Berechnung für Ameisensäure führt zu den in Tab. 2 verzeichneten Ergebnissen, die denen der Essigsäure gegenübergestellt sind. Die Resultate sind in der Reihenfolge ihrer Berechnung angeführt.

Das Formation hat als Anion der stärkeren Säure weniger die Tendenz, mit Wasser eine Wasserstoffbrücke zu bilden als Acetation, daher ist ΔS der Ameisensäure positiver als ΔS der Essigsäure. $S_{\text{HCOO}^- \dots \text{H}_2\text{O}}$ ist um 2,1 Cl positiver als $S_{\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^- \dots \text{H}_2\text{O}}$ (Anmerkung¹³ und ¹⁷); daher ist der kinetisch bestimmte Wert von ΔS der Ameisensäure um 2,1 Cl weniger negativ als der der Essigsäure. Ameisensäure hat als stärkere Säure eine größere Tendenz, mit Wasser eine Wasserstoffbrücke zu bilden als Essigsäure, daher ist $S_{\text{AH} \dots \text{OH}_2}$ für Ameisensäure negativer als für Essigsäure.

$$\Delta S_2 = \Delta S - S_{\text{AH} \dots \text{OH}_2}$$

ergibt sich daher für die stärkere Säure weniger negativ. Da

$$\Delta H_1 = T \cdot S_{\text{AH} \dots \text{OH}_2}$$

ist ΔH_1 für Ameisensäure negativer als für Essigsäure. $\Delta G = \Delta G_2$ ist für die stärkere Säure — die Ameisensäure — entsprechend der Gleichung $\Delta G = -RT \ln K$ kleiner. Da der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion des Hydroniumions mit dem Anion κ' für beide Säuren ungefähr gleich ist, ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Ionisierung der mit Wasser durch eine Wasserstoffbrücke verbundenen Säure κ für die stärkere Säure größer und die freie Aktivierungsenthalpie kleiner, während die freie Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsenthalpie der „ κ' -Reaktion“ für beide Säuren ungefähr gleich sind. Da für beide Säuren die Wärmetönung bei konstantem Druck — ΔH_1 nur um einen geringen Betrag größer ist als die Änderung der Enthalpie der 2. Teilreaktion, ergibt sich die gesamte Enthalpieänderung der Ionisation für beide Säuren schwach negativ.

Der Verfasser dankt dem Österreichischen Forschungsrat für die leihweise Überlassung eines IME-Rechenautomaten.